

## Family list

1 application(s) for: JP2003058077

**1 SUBSTRATE FOR MICROFABRICATION, FABRICATION  
METHOD THEREFOR AND IMAGE-LIKE THIN-FILM FORMING  
METHOD****Inventor:** NAKAYAMA TAKAO**Applicant:** FUJII PHOTO FILM CO LTD**EC:****IPC:** G02B5/20; B01J35/02; B41M5/00; (+29)**Publication info:** JP2003058077 (A) — 2003-02-28

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

# SUBSTRATE FOR MICROFABRICATION, FABRICATION METHOD THEREFOR AND IMAGE-LIKE THIN-FILM FORMING METHOD

**Publication number:** JP2003058077 (A)

**Publication date:** 2003-02-28

**Inventor(s):** NAKAYAMA TAKAO

**Applicant(s):** FUJI PHOTO FILM CO LTD

**Classification:**

- international: *G02B5/20; B01J35/02; B41M5/00; G02F1/1333; G02F1/1343; G03F7/20; G09F9/30; H01L21/288; H01L21/3205; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/14; G02B5/20; B01J35/00; B41M5/00; G02F1/13; G03F7/20; G09F9/30; H01L21/02; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/14; (IPC1-7): G09F9/30; B01J35/02; B41M5/00; G02B5/20; G02F1/1333; G02F1/1343; G03F7/20; H01L21/288; H05B33/10; H05B33/14*

- European:

**Application number:** JP20010240761 20010808

**Priority number(s):** JP20010240761 20010808

**Abstract of JP 2003058077 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To present a substrate for easily fabricating a fine element such as a semiconductor element, an integrated circuit, and a device for an image display at a low cost without patterning by photolithography for the fabrication of the fine element, a fabrication method for the substrate, and a thin-film forming method using the substrate.; **SOLUTION:** An original plate having a surface to be hydrophilic by at least irradiation with active light or heat application is made hydrophilic by being irradiated with the active light or applied with heat in pattern or reverse pattern to provide a plurality of fine affinity areas which are regularly arrayed in a non-affinity area having no affinity to specific fluid, which is made acceptable to certain area covering the plurality of regularly arrayed fine affinity area, thus providing the substrate for microfabrication and the thin-film forming method using the substrate.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性光の照射又は熱の印加によって親水性化する表面を有する原板にパターン状又は逆パターン状の活性光照射又は熱印加を行って親水性化することによって、所定の流動体に対して親和性のない非親和性領域中に、所定の流動体に対して親和性のある該パターンに対応して規則的に配列した複数の微小親和性領域を設け、該規則的に配列した複数の微小親和性領域の一定の面積にまたがって、前記流動体を連続して受容可能としたことを特徴とするマイクロファブリケーション用基板。

【請求項2】 所定の流動体に対して親和性のある微小領域の水に対する接触角と該微小領域に接する非親和性領域の水に対する接触角の差が少なくとも20度であることを特徴とする請求項1に記載のマイクロファブリケーション用基板。

【請求項3】 所定の流動体に対して親和性のある複数の微小領域が互いに少なくとも1点で接触していることを特徴とする請求項1又は2に記載のマイクロファブリケーション用基板。

【請求項4】 基板の表面に設けられた活性光の照射又は熱の印加によって親水性化する材料が、 $TiO_2$ 、 $R-TiO_3$  ( $R$ はアルカリ土類金属原子)、 $AB_{2-x}C_xD_{3-x}E_xO_5$  ( $A$ は水素原子またはアルカリ金属原子、 $B$ はアルカリ土類金属原子または鉛原子、 $C$ は希土類原子、 $D$ は周期律表の5A族元素に属する金属原子、 $E$ は同じく4A族元素に属する金属原子、 $x$ は0~2の任意の数値を表す)、 $SnO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZnO$ 、および $FeO_y$  ( $y$ は1.0~1.5) から選ばれる金属酸化物の少なくとも1つによって構成されていることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のマイクロファブリケーション用基板。

【請求項5】 所定の流動体に対して親和性のある微小領域を原板表面に形成する前に、該表面が疎水化処理されていることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載のマイクロファブリケーション用基板。

【請求項6】 活性光の照射又は熱の印加によって親水性化する表面を有する原板上にパターン状又は逆パターン状の活性光照射又は熱印加を行って親水性化することによって、所定の流動体に対して親和性のない非親和性領域中に、所定の流動体に対して親和性のある該パターンに対応して規則的に配列した複数の微小親和性領域を設け、該規則的に配列した複数の微小親和性領域の一定の面積にまたがって、前記流動体を連続して受容可能としたマイクロファブリケーション用基板の製造方法であって、該活性光の照射又は熱の印加が、光源と該原板との間にフォトマスクを介してなされる活性光の照射、レーザー光の間欠発光による走査露光、熱ヘッドの走査による熱の印加及び光熱変換性の照射線の照射のいずれかによって行われることを特徴とするマイクロファブリケーション用基板の製造方法。

【請求項7】 前記所定の流動体が親水性であって、活性光の照射又は熱の印加がなされた領域が所定の流動体に対して親和性のある微小領域を形成することを特徴とする請求項6に記載のマイクロファブリケーション用基板の製造方法。

【請求項8】 前記所定の流動体が疎水性であって、活性光の照射又は熱の印加がなされた領域が、所定の流動体に対して親和性のある微小領域を取り囲む親水性領域を形成することを特徴とする請求項6に記載のマイクロファブリケーション用基板の製造方法。

【請求項9】 請求項1~5のいずれか1項に記載のマイクロファブリケーション用基板に像状薄膜を形成する像状薄膜形成方法であって、所定の流動体の液滴を吐出可能に設けられたインクジェット式記録ヘッドを該基板上に相対移動させながら、該インクジェット式記録ヘッドの噴射ノズルから該流動体の液滴を吐出させて描画を行なうことにより、該基板上に該流動体の像状薄膜を形成させることを特徴とする像状薄膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体素子、集積回路、画像ディスプレイ用デバイス等の微細素子の製作に代表されるマイクロファブリケーションに用いる基板、その製造方法、及びその基板上の像状薄膜形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 現在半導体素子等の微細素子が、種々の応用分野に広く用いられている。例えば、平面ディスプレイの代表格である液晶ディスプレイ(LCD)をはじめ、有機ELディスプレイ(OELD)、電気泳動ディスプレイなどの各種電子画像ディスプレイは、薄膜トランジスタ素子(以下TFTともいう)などの半導体デバイスが画像の取りこみ、処理、出力を演じている。LCDとOELDの駆動にはアクティブマトリックス(AM)駆動が主流技術であり、高画質が得られているのは周知のとおりである。また電気泳動ディスプレイにおいてもAM駆動法ディスプレイが最近発表され、精細な画像が得られている。AM駆動法は各画素にトランジスタとキャパシタを配置して、特定の画素の選択性を高め、画像を一定期間保持する機能を持つ。

【0003】 現在半導体素子等の微細素子のマイクロファブリケーション、例えばTFTの製造には、真空装置内での蒸着やスパッタリング手法によって素子の構成部材の薄膜を形成させ、それをフォトリソグラフィによってパターンニングして素子を作製している。装置類はクリーンルーム内におかれ、作業もその中で行われる。結果として、工場の設立には多額の投資が必要になり、材料やエネルギー効率は必ずしも高くなく、これら半導体デバイスの高コスト要因となっている。従って、今後の表示体産業あるいは環境問題考えた場合、半導体デバイ

ス類の製造時の製造エネルギー・材料をいかに低減し、低コスト化するかは緊急の課題となっている。

【0004】この課題に対して、従来の薄膜製造プロセスに替わり、液体材料をインクジェットプリンティングやコンタクトプリンティングの手法を用いてダイレクトにパターンニングする新しい薄膜形成プロセスが試みられていて、従来の薄膜製造プロセスに比べて使用材料と使用エネルギーを低減できることが示されている。例えば、有機ELの面素形成にインクジェットプリンティングを適用するために、高分子系有機EL材料をインク化し、基板表面をインク受容性にして、該EL材料を用いてインクジェット描画を行うことによって精度が1ミクロンオーダーのアライメントが可能なインクジェットによるOLEDの製造が提案されている(特開平10-012377号公報)。

【0005】また、TFTの製作に関して、まず基板上にポリイミド(PI)などのセパレータをフォトリソグラフィ法で形成しておき、このセパレータによってインク滴の広がりや押し止しながら、導電性インクを用いてインクジェット方式で描画することによってソース電極とドレイン電極を形成し、次いで半導体層と絶縁層をスピンコート法で形成し、最後にゲートをインクジェット法で描画することによってTFTを常圧・常温の空气中で簡単に作製できる方法も提示されている(高分子学会、印刷情報記録表示研究会講演要旨集1頁、2001年2月22-23日)。

【0006】これらの技術は、インクジェット描画方式を利用することによって、TFTなどの電子デバイスのマイクロファブリケーションが低コストかつ簡易化できることを具体的に示しているが、なお描画に先だってプラズマ処理を施したり、依然として多少のフォトリソ技法によるパターンニングを行なうなどの操作が必要であり、これらの操作による素子の汚れリスクもあって、簡易化と低コスト化を含む更なる改良が望まれている。

【0007】【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記した背景に基づくものであり、マイクロファブリケーションすなわち半導体素子、集積回路、画像ディスプレイ用デバイス等の微細素子の製作に際してフォトリソグラフィによるパターンニングを施すことなく、低コストで簡易に微細素子を作製する方法を提示することである。具体的には、そのための基板、該基板の作製方法、及び該基板を用いるパターン形成方法を提示することである。例えばTFTの作成を例として説明すれば、従来のように真空装置内でデバイス材料の薄膜を形成させたり、それをフォトリソグラフィ法でパターンニング後、現像し、エッチングなどの工程を廃止し、極めて安価で生産性の高い製作方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的

に対して基板の極性変化を利用した微形成方法の半導体素子及びその基板作製への適用可能性を鋭意検討した結果、新たな微粒子形成方法の着想を得て、それに基づいて下記の発明に到達した。すなわち、本発明は下記のとおりである。

【0009】1. 活性光の照射又は熱の印加によって親水性化する表面を有する原板にパターン状又は逆パターン状の活性光照射又は熱印加を行って親水性化することによって、所定の流動体に対して親和性のない非親和性領域中に、所定の流動体に対して親和性のある該パターンに対応して規則的に配列した複数の微小親和性領域を設け、該規則的に配列した複数の微小親和性領域の一定の面積にまたがって、前記流動体を連続して受容可能としたことを特徴とするマイクロファブリケーション用基板。

【0010】2. 所定の流動体に対して親和性のある微小領域の水に対する接触角と該微小領域に接する非親和性領域の水に対する接触角の差が少なくとも20度であることを特徴とする上記1に記載のマイクロファブリケーション用基板。

【0011】3. 所定の流動体に対して親和性のある複数の微小領域が互いにくみなくとも1点で接触していることを特徴とする上記1又は2に記載のマイクロファブリケーション用基板。

【0012】4. 基板の表面に設けられた活性光の照射又は熱の印加によって親水性化する材料が、 $TiO_2$ 、 $RtIO_3$  ( $R$ はアルカリ土類金属原子)、 $AB_2O_4$ 、 $D_{3-x}E_xO_2$  ( $A$ は水素原子またはアルカリ金属原子、 $B$ はアルカリ土類金属原子または鉛原子、 $C$ は希土類原子、 $D$ は周期律表の5A族元素に属する金属原子、 $E$ は同じく4A族元素に属する金属原子、 $x$ は0~2の任意の数値を表す)、 $SnO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZnO$ 、および $FeO_y$  ( $y$ は1.0~1.5)から選ばれる金属酸化物の少なくとも1つによって構成されていることを特徴とする上記1~3のいずれか1項に記載のマイクロファブリケーション用基板。

【0013】5. 所定の流動体に対して親和性のある微小領域を原板表面に形成する前に、該表面が疎水化処理されていることを特徴とする上記1~4のいずれか1項に記載のマイクロファブリケーション用基板。

【0014】6. 活性光の照射又は熱の印加によって親水性化する表面を有する原板上にパターン状又は逆パターン状の活性光照射又は熱印加を行って親水性化することによって、所定の流動体に対して親和性のない非親和性領域中に、所定の流動体に対して親和性のある該パターンに対応して規則的に配列した複数の微小親和性領域を設け、該規則的に配列した複数の微小親和性領域の一定の面積にまたがって、前記流動体を連続して受容可能としたマイクロファブリケーション用基板の製造方法であって、該活性光の照射又は熱の印加が、光源と該原板と

の間にフォトマスクを介してなされる活性光の照射、レーザー光の間歇発光による走査露光、熱ヘッドの走査による熱の印加及び光熱変換性の輻射線の照射のいずれかによって行われることを特徴とするマイクロファブリケーション用基板の製造方法。

【0015】7. 前記所定の流動体が親水性であって、活性光の照射又は熱の印加がなされた領域が所定の流動体に対して親水性のある微小領域を形成することを特徴とする上記6に記載のマイクロファブリケーション用基板の製造方法。

【0016】8. 前記所定の流動体が疎水性であって、活性光の照射又は熱の印加がなされた領域が、所定の流動体に対して親和性のある微小領域を取り囲む親水性領域を形成することを特徴とする上記6に記載のマイクロファブリケーション用基板の製造方法。

【0017】9. 上記1〜5のいずれか1項に記載のマイクロファブリケーション用基板に像状薄膜を形成する像状薄膜形成方法であって、所定の流動体の液滴を吐出可能に設けられたインクジェット式記録ヘッドを該基板上に相対移動させながら、該インクジェット式記録ヘッドの噴射ノズルから該流動体の液滴を吐出させて描画を行なうことにより、該基板上に該流動体の像状薄膜を形成させることを特徴とする像状薄膜形成方法。

【0018】

【発明の実施の形態】1. 極性パターン形成方法

本発明は、発明者が発見した現象、すなわち原板上にインク流体に対して親和性のある親和性微小領域をパターン状に設けた基板では、着弾したインク流体の液滴が基板上の親和性の領域を越えて広がるのが基本的にはできないこと、液滴が親和性微小領域に受容しきれない過剰量であっても隣接する親和性微小領域への広がりは最小限にとどまること、に基づいている。この現象を利用することによって、インクジェット方式によって基板上に描画されたインク流体は、基板上を広がるのが抑止されて優れた解像性を持つ像状インク流体層が形成され、インク流体が半導体素子の微細構成材料を含むものであれば、配線構造の像状薄膜をフォトリソグラフィの手法を用いることなく、簡易に形成させることが可能となる。はじめて、上記の現象と本発明とのつながりを含めて、極性パターンの形成方法から説明する。なお、以下の本発明の詳細な説明には、TFTの作製を例にして記述することが多いが、本発明はTFTの作製に限定されるものではない。

【0019】上記したように、活性光の照射又は熱の印加によって親水性化する材料と表面に有する原板上に、活性光でパターン状に露光して親水性領域の微小領域の規則的な配列パターンを形成させた後、親水性インク流体の液滴を活性光照射領域にインクジェット法によって吐出させると、驚くべきことに、付着した水性インク流体は表面張力により親和性領域（照射領域）には容易に

広がるが、隔壁物質がないにもかかわらずインクに非親和性の領域（非照射領域）には広がることができず、露光パターンに応じた精緻なインク画像が形成される。

【0020】本発明は、この現象を利用してされたものであることを、図1によって説明する。図1は、原板上に活性光のパターン状照射を行なって親水性微小領域の規則的な配列パターンを形成させた本発明のマイクロファブリケーション用基板に親水性インク流体の吐出を行なった状態を示す説明図である。図1において、基板11は、表面が光又は熱的作用（光照射の場合で説明を行なうが、熱的作用の場合も同じである）によって親水性となる表面を有する原板12に極性変化パターンが施された構成となっている。図の左端では、光照射によって親水性となった照射領域13と光照射を受けず疎水性のままの周辺領域（非照射領域）14からなる基板11の表面を示している。その右には照射領域13に親水性インク流体の液滴16が吐出された状態を示し、さらにその右には、液滴16が消滅して親水性インク流体が照射領域に広がって液膜15を形成していく途中の状況を液滴点線16'と液膜点線15'で示した。さらにその右は、親水性領域全面にインク流体の液膜15が形成されたことを示している。液膜15の領域の辺縁、すなわち液膜領域と周辺の疎水性領域14との境界では液の広がりは疎水性の降着のために抑止され、液にじみや近接して設けられた別の液膜との交わり合いが短くならないで、精度の高い液膜が作製される。インク流体が半導体素子の薄膜形成材料を含んでいれば薄膜が形成される。液滴の量が照射領域13のインク流体受容可能量を越えている場合には、過剰分は隣接する照射領域13に広がるが、インク流体の吐出量が適切である限り、該隣接する照射領域に受容され、さらなる広がるのは抑止されるので、実質的に不都合な広がりには生じない。したがって、インク流体の描画とどりの像状液膜が複数の微小親和性領域の一定面積にまたがって形成され、正確な描画像の寸法、形状が精度よく維持される。

【0021】また、薄膜形成用材料を含んだインク流体が疎水性の場合には、活性光の照射が逆パターンに行なわれて、インクジェットによる描画によって、インク流体が複数の規則的に配列した微小非照射領域にまたがって像状に受容される。ここで、インク流体が、例えばTFTの薄膜成分の組成物であれば、基板上にフォトリソグラフィを用いないで薄膜が像状に形成される。インク流体中の薄膜形成成分を変更することによって有機、無機、有機と無機、無機、有機の各種純粋、金属薄膜や有機半導体膜などの薄膜を形成することも可能となる。

【0022】ここで、パターン露光を行なった後、インクジェット描画を行なうことなく、単にインク液中に浸漬してもインクに親和性の領域にインクが付着して一見同様な結果が得られるが、液膜を像状に形成することとは

できない。とくに、TFTのように微細な部分に特性の異なる材料の薄膜を規則正しく配列させるには、浸漬方法でははじめに付与した薄膜が2度目の浸漬の際に剥がれ落ちたり、混じり合ったりして微細な異種材料による薄膜形成が困難である。その点、図1で説明した上記の方法では、親和性パターンを露光によって形成後、親和性パターンの希望する場所に、インクジェットによってインク流体を液状に付与することができる。このパターン露光（又はパターン状加熱）とインクジェットによる薄膜材料含有流体による描画との組み合わせは、薄膜の形状、精度などの性能が確保できると簡便で少量の材料で目的を達成できることから非常に有利である。

【0023】インク流体の液滴の量が親和性の微小領域が受容しうる量を超えて着弾した場合は、過剰分は、その微小領域に隣接する微小領域に広がるが、広がった液量は隣接微小領域の受容可能量を越えない限り該隣接微小領域で広がりは抑止される。したがって、親和性微小領域のパターン状配列を設けたことによって液滴の広がりは最小限に抑制され、微細な形状の液滴が精度高く形成される。

【0024】ここで、規則的に配列した微小親和性領域のパターンは、種々な形状と配置のものを選択することが出来る。図2a～8aには、そのいくつかの例を示している。図2a～5aは、微小領域がそれぞれ隣接領域と接していないパターンを形成しているのに対して、図6a～8aには、各領域が少なくとも1点の点接触で接しているパターン形状を有する例である。本発明で、「所定の流動体に対して親和性のない非親和性領域中に設けられた所定の流動体に対して親和性のある規則的に配列した複数の微小親和性領域」とは、図2a～5aに示した微小親和性領域が互いに接していない配列のほかに、図6a～8aのように親和性のある微小領域同士が点接触している場合も含んでいる。

【0025】図2a～8aのそれぞれは矢印A～A'で示すようにインクジェット方式で所定の流体（インク流体）で線状に描画した場合、インク流体の適用量が適切であると図2b～8b、3c～8cに示すようにインク流体の薄膜が形成される。液滴の着弾箇所が親和性微小領域を取り巻く非親和性領域である場合には、液滴は最寄りの1、2の親和性微小領域に移動して受容される。図2b～8bは、インク流体の着弾量が微小親和性領域の受容量を超えない場合を示しており、図3c～4cと5c～8cは、過剰のインク流体が隣接微小領域に留まっていたり、適当な太さに制御された流体薄膜が形成されている状態を示している。図6～8の微小親和性領域間にある点接触部分を含む配列のパターンの場合には、インク流体が形成する液膜の均一性、したがってインク流体が含む構成材料の薄膜の均一性において特に優れたものとなるので好ましい。本明細書において、「該規則的に配列した複数の微小親和性領域にまたがる一定の面積に、

前記流動体を連続して受容可能とした微小親和性領域の規則的な配列パターン」とは、このようなパターン形状と効果を有している。

【0026】次に、図1で説明した活性光照射とインクジェット描画を組み合わせて精細なインク付着が可能となる現象を利用してマイクロファブリケーションが可能であることを、例えばTFTが極めて簡単に、しかも高性能に作成することが可能となることを図9と10を用いてさらに説明する。図9は、フォトリソグラフィ手段を利用した公知のTFTの形成方法の説明図であり、図10はフォトリソグラフィによらずに簡単にパターンを形成させる本発明を示す説明図である。図9において、基板12上には、隔壁27が公知のマイクロファブリケーション手法で設けられ、隔壁を挟むようにドレイン電極22とソース電極23が設けられる。ドレイン電極22とソース電極23を設ける手法としては、例えば、インクジェット法により電極成分を含んだ流体をインクとして描画を行う方法であってもよい。ドレイン電極22とソース電極23が基板12上に設けられ、隔壁27がインク流体の広がりを防止しているため、ドレイン電極22とソース電極23ともに規定の形状に形成される。その後、隔壁27は除去され、半導体層（あるいは液晶層）24とその上に絶縁層25が順次スピンドコートされ、さらにその上にゲート電極26が施されてTFTが作られる。

【0027】図10は、本発明による図9と同じ構成のTFTを作製する例で、各部材の数字は、図1及び図9と共通である。図10において、基板11は光透過膜又は高温親水性発現層が設けられた原板12の疎水性の表面に微小親水性領域の配列パターンが形成されるように光又は熱の照射が行なわれている。図10では、隔壁27は設けられていない。しかし、ドレイン電極22とソース電極23を設けるべき部分に、電極物質を含有するインク流体でインクジェット描画を行うと、隔壁は設けられなくとも上記に述べたように液の広がりが抑止されているので、容易にドレイン電極22とソース電極23が設けられる。図10では、図9で隔壁27が設けられた部分にも微小親水性領域のパターンが形成されている。この部分にはインク流体の描画は行なわないので薄膜は形成されず、しかもドレイン電極22とソース電極23を形成するべきインク流体の広がりを防止している。

【0028】別の態様としては、電極物質を含有するインク流体を疎水性としておいて、原板上の逆パターン形状領域を活性光で照射又は熱の印加を行って親水性としておいて、疎水性インク流体が疎水性微小領域に受容されるようにインクジェット方式の描画を行うこともできる。このようにして導電層からなるソース電極およびドレイン電極はインクジェット法の描画域から広がることなく、パターン画像に対応した高精細な導電パターンが形成される。さらにこの上から半導体層、絶縁層を逐次

スピンコートで作成し、最後にゲート電極をインクジェットで付与すれば、TFTが完成する。ここで半導体層に液晶用高分子を使用すれば、薄型液晶ディスプレイができる。このように、従来のように真空装置やフォトリソグラフィーの工程がまったく不要なTFT製造が可能となる。

【0029】上記の本発明では、インク流体に親和性を有する微小領域のパターンを簡易に形成させるために、光触媒性の金属酸化物及び／又は熱の印加によって極性が変化する金属酸化物(熱応答性とも呼ぶ)からなる基板など少なくとも該金属酸化物を表面に有する原板を用いる。光触媒性の金属酸化物は、活性光の照射を受けると疎水性から親水性に極性が変化する。したがって、原板表面にパターンに対応した領域の活性光の照射を行なうことによって容易に親水性領域を形成することができ、また、熱応答性の金属酸化物は、特定の温度(高温親水性発現温度と呼ぶ)以上に加熱した場合に疎水性から親水性に極性が変化する。熱ヘッド又は光熱変換性の輻射光などによって選択的に加熱して加熱領域を親水性領域に形成させることもできる。活性光の照射又は熱の印加は、光源と該原板との間にパターン形状又は逆パターン形状のフォトマスクを介して与えられる活性光の照射、レーザー光のパターン状の走査露光、熱ヘッドの走査によるパターン状の熱の印加及び光熱変換性の輻射線のパターン状照射のいずれかによって行うのが好ましい。

【0030】本発明において、親水性とは、インクジェット方式で適用する薄膜形成物質含有親水性インク流体の液滴を受容できる程度の親水性(パターン状の光照射領域の場合)、又はインクジェット方式で適用する薄膜形成物質含有疎水性インク流体の液滴を反発できる程度の親水性(逆パターン状の光照射領域の場合)、を意味しており、具体的に親水性領域の水に対する接触角が90度以下である。また、親水性領域と、相接している疎水性領域とは、インクの液滴の境界を越えての拡散が実質的に抑止される程度の親水性・疎水性の差が必要であって、そのような差は、それぞれの領域の水に対する接触角の差が20度以上であり、好ましくは40度以上であり、差が大きいほど有利ではあるが、90度を越える必要はない。これだけの差があれば、本発明の基板用の原板材料では、通常必ずしも予め原板に疎水化処理を施す必要はないが、多くの場合は次に述べる疎水化処理を施すことも好ましい。

【0031】原板上にインク流体に親和性をもつ微小親和性領域を形成する前に、原板を疎水性有機化合物に接触させることによって原板表面の疎水性を強化する方法が親和性領域と非親和性領域との極性の差を増大させて顕著な効果をあげる。予め原板表面の疎水性を強化しておいても、そのあとで行なわれる親和性の微小領域の形成は効果的に行なわれて、微小領域の親水性には実質

的な影響は及ばない。疎水性有機化合物は、気体又は液体が好ましく、特に気体が充分な接触を果す点で優れている。

【0032】以上で極性パターンの形成方法に含めて、本発明によるマイクロファブリケーションの方法の要点について説明をしたので、更なる詳細を本発明に用いる原板から順次説明する。

#### 【0033】II. 基板の作成方法

(金属酸化物)本発明のマイクロファブリケーション用基板は、極性の差異に基づくパターンを付与できるように、光触媒性の金属酸化物及び／又は熱の印加によって極性が変化する金属酸化物(熱応答性金属酸化物とも呼ぶ)からなるか又は該金属酸化物を表面に有するガラス板、金属板、プラスチック板を原板としている。光触媒性の金属酸化物とは、光の照射を受けて疎水性／疎水性の極性が変化する金属酸化物を指しており、極性を変化させる光を活性光と呼んでいる。また、熱の印加によって極性が変化する金属酸化物すなわち熱応答性金属酸化物は、光触媒性金属酸化物の中に比較的多く見られるが、光触媒性であるとは限らない。これらの金属酸化物は、セラミックや半導体のなかにも見られる。光触媒性を有する物質は、基底順位と伝導率が近い真正半導体と不純物準位に依存する酸化バナジウムや酸化銅などの仮性半導体との両方に見られる。

【0034】本発明に用いる光触媒性を有する金属酸化物は、いろいろの形態の金属酸化物に見られ、単一の金属酸化物、複合酸化物のいずれの場合もあり、また後者の場合は、固溶体、混晶、多結晶性、非晶質固溶体、金属酸化物微結晶の混合物のいずれからもこの特性を有するものが認められる。このような特性をもつ金属酸化物は、経験的に周期律表のOとVIIA(ハロゲン元素)族を除く第3～6周期に属する金属元素の酸化物に見いだされる。以下に述べる光触媒性の金属酸化物は、熱応答性でもあるが、一部の酸化鉄には、光触媒性ではないが、熱応答性のものである。以下の説明では、光触媒性を有する金属酸化物を主体に述べるが、必ずしも光触媒性ではないが熱応答性金属酸化物(酸化鉄など)も合わせて説明する。なお、上記金属酸化物は、使用目的から水に対する溶解度は、水10ミリアリットルについて10mg以下、好ましくは5mg以下、より好ましくは1mg以下である。

【0035】光触媒性を有する金属酸化物の中でも、酸化チタンと酸化亜鉛は好ましく、これらについてまず説明する。これらは、いずれも本発明の基板に利用できる。特に酸化チタンが感度(つまり表面性の光変色の感度)などの点で好ましい。酸化チタンは、イルメニイトやチタンスラグの硫酸加熱焼成、あるいは加熱塩素化後酸素酸化など既知の任意の方法で作られたものを使用できる。

【0036】酸化チタン又は酸化亜鉛を含有する層を原

板(すなわち基板支持体)の表面に設けるには、たとえば、①酸化チタン微結晶又は酸化亜鉛微結晶の分散物を原板上に塗設する方法、②塗設したのち焼成してバインダーを減量或いは除去する方法、③原板上に蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVDなどの方法で酸化チタン(又は酸化亜鉛)膜を設ける方法、④例えばチタニウムゾルキソドのようなチタン有機化合物を原板上に塗布したのち、焼成酸化を施して酸化チタン層とする方法など、既知の任意の方法を用いることができる。本発明においては、真空蒸着又はスパッタリングによる酸化チタン層が特に好ましい。

【0037】上記②又は④の酸化チタン微結晶を塗設する方法には、具体的には無定形酸化チタン微結晶分散物を塗布したのち、焼成してアナターゼまたはルチル型の結晶酸化チタン層とする方法、酸化チタンと酸化シリコンの混合分散物を塗布して表面層を形成させる方法、酸化チタンとオルガシロキサンなどの混合物を塗布してシロキサン結合を介して支持体と結合した酸化チタン層を得る方法、酸化チタンの中に酸化チタンと共存できるポリマーバインダーに分散して塗布したのち、焼成して有機成分を除去する方法などがある。酸化チタン微粒子のバインダーには、酸化チタン微粒子に対して分散性を有し、かつ比較的低温で焼成除去が可能なポリマーを用いることができる。好ましいバインダーの例としては、ポリエチレンなどのポリアルキレン、ポリブタジエン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩酸ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリビニルアルコール、部分鹸化ポリビニルアルコール、ポリスチレンなどの疎水性バインダーが好ましく、それらの樹脂を混合して使用してもよい。

【0038】上記⑤の酸化チタンの真空蒸着を行うには、例えば通常真空蒸着装置内の蒸着用加熱の熱源に金属チタンを置き、全ガス圧 $1.0 \times 10^{-4}$  Pa、酸素分圧比が30～95%になるようにしながら、チタン金属を蒸発させると、蒸着面には酸化チタンの蒸着薄膜が形成される。また、スパッタリングによる場合は、例えばスパッタ装置内にチタン金属ターゲットをセットしてAr/O<sub>2</sub>比が60/40(モル比)となるようにガス圧を $5 \times 10^{-1}$  Paに調整したのち、RFパワー200Wを投入してスパッタリングを行って酸化チタン薄膜を原板上に形成させる。

【0039】一方、本発明に酸化亜鉛層を使用する場合、その酸化亜鉛層は既知の任意の方法で作ることができる。とくに金属亜鉛板の表面を電解酸化して酸化皮膜を形成させる方法と、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVDなどによって酸化亜鉛皮膜を形成させる方法が好ましい。酸化亜鉛の蒸着膜は、上記の酸化チタンの蒸着と同様に金属亜鉛を酸素ガス存在下で蒸着して酸化膜を形成させる方法や、酸素のない状態

で亜鉛金属膜を形成させたのち、空气中で温度を約700℃に上げて酸化させる方法を用いることができる。そのほか、修酸亜鉛の塗布層やセレン化亜鉛の薄膜を酸化性気流中で加熱しても得られる。

【0040】酸化チタンはいずれの結晶形のものも使用できるが、とくにアナターゼ型のものが感度がよく好ましい。アナターゼ型の結晶は、酸化チタンを焼成して得る過程の焼成条件を選ぶことによって得られることはよく知られている。その場合に無定形の酸化チタンやルチル型酸化チタンが共存してもよいが、アナターゼ型結晶が40%以上、好ましくは60%以上含むものが上記の理由から好ましい。酸化チタンあるいは酸化亜鉛を主成分とする層における酸化チタンあるいは酸化亜鉛の体積率は、それぞれ30～100%であり、好ましくは50%以上を酸化物が占めるのがよく、さらに好ましくは酸化物の連続層つまり実質的に100%であるのがよい。しかしながら、表面の親水性/親油性変化特性は、酸化亜鉛を電子写真感光層に用いるときのような著しい純度による影響はないので、100%に近い純度のもの(例えば98%)をさらに高純度化する必要はない。それは、本発明に利用される物質は、導電性とは関係ない膜表面の親水性/親油性の性質変化特性、すなわち界面物質の性質変化特性であることから理解できることである。

【0041】しかしながら、光の作用によって表面の親水性が変化する性質を増進させるためにある種の金属をドーピングすることは有効な場合があり、この目的にはイオン化傾向が小さい金属のドーピングが適しており、Pt、Pd、Auをドーピングするのが好ましい。また、これらの好ましい金属を複数ドーピングしてもよい。ドーピングを行った場合も、その注入量は酸化亜鉛や酸化チタン中の金属成分に対して5モル%以下である。

【0042】次に、本発明に用いることができる別の化合物である一般式 $RTiO_3$ で示したチタン酸金属塩について記す。一般式 $RTiO_3$ において、Rはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ペリウムなどの周期律表のアルカリ土類金属に属する金属原子であり、とくにストロンチウムとバリウムが好ましい。また、2種以上のアルカリ土類金属原子をその合計が上記の式に化学量論的に整合する限り共存することができる。

【0043】次に、一般式 $AB_{2-x}C_xD_{3-x}E_xO_{10}$ で表される化合物について説明する。この一般式において、Aは水素原子及びナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、リチウムなどのアルカリ金属原子から選ばれた1個原子で、その合計が上記の式に化学量論的に整合する限りそれらの2種以上を共存してもよい。Bは、上記のRと同義のアルカリ土類金属原子又は鉛原子であり、同様に化学量論的に整合する限り2種以上の原子が共存してもよい。Cは希土類原子であり、好ましくは、

スカンジウム及びイットリウム並びにランタン、セリウム、アラセオジウム、ネオジウム、ホルミウム、ユロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ツリウム、イットリウム、ルテチウムなどのランタノイド系元素に属する原子であり、また、その合計が上記の式に化学量論的に整合する限りそれらの2種以上を共存してもよい。Dは周期律表の5f族元素から選ばれた一種以上で、バナジウム、ニオブ、タンタルが挙げられる。また、化学量論関係を満たす限り、2種以上の5f族の金属原子が共存してもよい。Eは同じくチタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの4f族元素に属する金属原子であり、また、2種以上の4f族の金属原子が共存してもよい。xは0~2の任意の数値を表す。

【0044】RTiO<sub>3</sub>、一般式A<sub>B<sub>2</sub></sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>·E<sub>4</sub>O<sub>10</sub>で表される上記化合物、SnO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO<sub>3</sub> (y=1~5) で表される酸化鉄とくくFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のいずれの薄膜形成にも、酸化チタン及び酸化亜鉛を設ける前記の方法を用いることができる。すなわち、①上記光触媒又は熱応答性金属酸化物の微粒子の分散物を原板上に塗設する方法、②塗設したのち焼成してバインダーを減量或いは除去する方法、③原板上に上記酸化物を各種の真空蒸着法で膜形成する方法、④例えば金属元素のアルコレートのような有機化合物を原板上に塗布したのち、加水分解させ、さらに焼成酸化を施して適当な厚みの金属薄膜とする方法、⑤上記金属を含む塩酸塩、硝酸塩などの水溶液を加熱スプレーする方法など、既知の任意の方法を用いることができる。

【0045】例えば、上記①、②の塗設方法によってチタン酸バリウム微粒子を塗設するには、チタン酸バリウムとシリコンの混合分散物を塗布して表面層を形成させる方法、チタン酸バリウムとオルガノポリシロキサンまたはそのモノマーとの混合物を塗布する方法などがある。また、酸化チタンの項で述べたように、酸化物層の中に酸化物と共存できるポリマーバインダーに分散して塗布した後、焼成して酸化物とすることもできる。酸化物微粒子のバインダーとして好ましいポリマーの例は、酸化チタン層の項で述べたものと同じである。この方法によって、チタン酸バリウム以外にチタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム又はそれらの分子間化合物、混合物も同様に薄膜形成可能である。

【0046】同様にして上記①、②の塗設方法によってCsLa<sub>2</sub>NbTi<sub>2</sub>O<sub>10</sub>微粒子を塗設することも可能である。CsLa<sub>2</sub>NbTi<sub>2</sub>O<sub>10</sub>微粒子は、その化学量論に対応するCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>を乳鉢で微粉砕して、白金つばに入れ、1300°Cで7時間焼成し、それを冷却してから乳鉢に入れて数ミクロン以下の微粒子に粉砕する。このCsLa<sub>2</sub>NbTi<sub>2</sub>O<sub>10</sub>微粒子を前記のチタン酸バリウムと同様にバインダーの中に分散し、塗布して薄膜を形成した。この方法は、

CsLa<sub>2</sub>NbTi<sub>2</sub>O<sub>10</sub>型微粒子に限らず、HCa<sub>1.5</sub>La<sub>2.5</sub>Nb<sub>2.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>10</sub>、HLA<sub>2</sub>NbTi<sub>2</sub>O<sub>10</sub>など前述のA<sub>B<sub>2</sub></sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>·E<sub>4</sub>O<sub>10</sub>、(0≤x≤2)に適用される。

【0047】上記③の真空蒸着膜形成法を用いた光触媒性又は熱応答性金属酸化物層の形成方法としては、一般的にはスパッタリング法あるいは真空蒸着膜形成法が用いられる。スパッタリング法では、あらかじめ単一もしくは複合型の酸化物ターゲットを準備する。例えば、チタン酸バリウムターゲットを用いて蒸着膜用の基板の温度を450°C以上に保ち、アルゴン/酸素混合雰囲気中でRFスパッタリングを行うことによりチタン酸バリウム結晶薄膜が得られる。結晶性の制御には必要に応じてポストアニーリングを300~900°Cで行えばよい。本方法は前述のRTiO<sub>3</sub> (Rはアルカリ土類金属原子)をはじめ他の前記光触媒性又は熱応答性金属酸化物にも、結晶制御に最適な基板温度を調整すれば同様の考え方で薄膜形成が可能である。例えば酸化銅薄膜を設ける場合には基板温度120°C、アルゴン/酸素比50/50の混合雰囲気中でRFスパッタリングを行うことにより酸化銅結晶の本来の目的に沿った薄膜が得られる。

【0048】上記④の金属アルコレートを用いる方法も、バインダーを使用しない目的の薄膜形成が可能である方法である。チタン酸バリウムの薄膜を形成するにはバリウムエトキシドとチタンニウムブトキシドの混合アルコール溶液を表面にSiO<sub>2</sub>を有するシリコン原板上に塗布し、その表面を加水分解したのち、200°C以上に加熱してチタン酸バリウムの薄膜を形成することが可能である。本方式の方法も前述した他のRTiO<sub>3</sub> (Rはアルカリ土類金属原子)、A<sub>B<sub>2</sub></sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>·E<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (A、B、C、D、Eはそれぞれ前記の定義の内容を表す)、SnO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びF<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の薄膜形成に適用することができる。

【0049】上記⑤によって光触媒性を発現する金属酸化物薄膜を形成させる方法も、バインダーを含まない系の薄膜の形成が可能である。SnO<sub>2</sub>の薄膜を形成するにはSnCl<sub>4</sub>の塩酸水溶液を200°C以上に加熱した石英又は結晶性ガラス表面に吹きつけて薄膜を生成することができる。本方式も、SnO<sub>2</sub>薄膜のほか、前述したRTiO<sub>3</sub> (Rはアルカリ土類金属原子)、A<sub>B<sub>2</sub></sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>·E<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (A、B、C、D、Eはそれぞれ前記の定義の内容を表す)、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びF<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のいずれの薄膜形成にも適用することができる。

【0050】金属酸化物薄膜の厚みは、上記のいずれの場合も、1~1000nmがよく、好ましくは1~1000nmである。さらに好ましくは300nm以下として光干渉の歪みを防ぐのがよい。また、光触媒活性化作用を十分に発現させるには厚みが5nm以上あることが好都合である。

【0051】バインダーを使用した場合の上記光触媒性

又は熱応答性金属酸化物の層において、金属酸化物の体積率は50～100%であり、好ましくは90%以上を酸化物が占めるのがよく、さらに好ましくは酸化物の連続層つまり実質的に100%であるのがよい。

【0052】(極性の差異によるパターン形成)本発明のマイクロファブリケーション用基板は、原板上に規則的に配列したパターン状に活性光照射又は熱の印加が行なわれて極性の差異によるパターン状領域が形成された基板である。

【0053】<活性光照射による親水性領域の形成>原板表面に親水性領域を形成させるために照射される活性光の光源は、光触媒性金属化合物の感光域の波長の光、すなわち光吸収域に相当する波長の光を発する光源である。例えば光触媒性金属化合物が酸化チタンの場合では、アナターゼ型が387nm以下、ルチル型が413nm以下の紫外部に感光域を有している。したがって使用される光源は、これらの波長領域の光を発する光源であり、主として紫外線を発する光源といえる。活性光の照射を受けた領域は、光触媒作用によって親水性となる。活性光の光触媒作用によって親水性領域の像の分布を形成させる手段には、面露光方式、走査方式のいずれでもよい。

【0054】前者、すなわち面露光方式の場合、一様な光を用いるが、原板上の親水性化するべき領域のみが活性光の照射を受けるようにフォトマスクを介して原板上に光照射して、照射された上記領域の表面を親水性化する方式である。面露光方式で活性光の照射を行うのに適した光源は、水銀灯、タングステンハロゲンランプ、その他のメタルハライドランプ、キセノン放電灯などである。

【0055】親水性とするための照射量は、 $0.1 \sim 1000 \text{ J/cm}^2$ 、好ましくは $0.2 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ 、より好ましくは $0.2 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ である。また、光触媒反応には相反則が成立することが多く、例えば $10 \text{ mW/cm}^2$ で100秒の露光を行っても、 $1 \text{ W/cm}^2$ で1秒の露光を行っても、同じ効果が得られる場合も多く、このような場合には、活性光を発光する光源の選択の幅は広くなる。

【0056】後者、すなわち走査式露光の場合には、走査される収光光の原板上のビーム径が親水性化するべき領域に対応するサイズと形状の照射面を与えるように光学系が設定される。走査光源には、活性光を照射するレーザー光源が好ましく、活性光のビームを発振する公知のレーザーを用いることができる。例えば、レーザー光源として発振波長を325nmに有するヘリウムカドミウムレーザー、発振波長を351.1～363.8nmに有する水冷アルゴンレーザー、330～440nmに有する酸化亜鉛/カドミウムレーザーなどを用いることができる。さらに、紫外線レーザー、近紫外線レーザー発振が確認されている発振波長を360～440nmに

有する窒化ガリウム系のInGaIn系量子井戸半導体レーザー、及び発振波長を360～430nmに有する薄波路MgO-LiInB。反転ドメイン波長変調型のレーザーを使用することもできる。レーザー出力が0.1～300Wのレーザーで照射をすることができる。描画に用いた遠紫外線の固体レーザーを画像変調しない状態で用いてもよい。また、パルスレーザーを用いる場合には、ピーク出力が1000W、好ましくは2000Wのレーザーを照射するのが好ましい。原板が透明である場合は、原板の裏面から支持体を通して露光することもできる。

【0057】<熱の印加による親水性領域の形成>酸化チタンなどの光触媒性化合物をはじめ、温度を250℃以上に高めると親水性となるいわゆる高温親水性の化合物は、活性光の照射光の代わりに上記の温度への加熱によっても行ってもよい。加熱による親水性領域の形成には、接触加熱による方法と赤外線などの光熱変換性の輻射線の走査加熱による方法が挙げられる。

【0058】前者、すなわち接触加熱によって熱の印加を行って親水性領域の形成を行う方式では、親水性パターンを形成するべき原板上の領域が選択的に加熱されて親水性に極性変化され、かつ該領域の周辺には伝熱が無いように加熱が行われ、親水性領域に囲まれた親水性領域が構成される。このような局部領域の加熱には、公知の任意の接触型熱記録装置、例えば熱抵抗型及び昇華型感熱色転写法の熱記録ヘッドが用いられる。それらは、単一の熱記録素子を二次元に駆動させる方式、熱記録素子を線状に配列したアレイを直角方向に走査して描画する方式あるいは二次元配列した記録素子を用いる高速描画方式など公知の熱記録素子を用いることができる。

【0059】後者、すなわち赤外線などの輻射線の走査加熱の方式では、原板上に光熱変換体を設けておいて、輻射線の照射光を吸収して熱に変換させる。原板上に担持させることができ、かつその後のマイクロファブリケーションの過程に影響しない光熱変換体であれば、いずれの光熱変換体を用いてもよいが、好ましい光熱変換体は、銀微粒子やカーボンブラックなどの炭素微粒子である。表面が酸化鉄層の原板はそれ自体が光熱変換性である。

【0060】輻射線照射による親水化は、上記の熱印加による親水化の熱の印加を光熱変換体と輻射線の照射の組み合わせに代えたもので、原理的には熱の作用に基づく親水化という点で同じである。好ましい輻射線光源は、赤外線灯、ハロゲン・タングステン灯、赤外線を放射する固体レーザー又は赤外線域の光を放射する半導体レーザー、大容量コンデンサーからの放電によってフラッシュ光を発する光・光熱変換装置などが用いられる。また、光熱変換体の種類によっては、赤外線に限定されず、光熱変換体が効果的に吸収する波長域の可視域

光線、たとえばキセノン放電灯や可視域の光を放射する半導体レーザーも用いられる。

【0061】特に好ましい光源は、赤外線を放射する固体レーザー、又は赤外線域や可視域の光を放射する半導体レーザー、赤外線灯、キセノン放電灯、大容量コンデンサからの放電による間歇フラッシュ発光装置であり、これらの光源からの光は趣向装置によって原板上の親水性化させるべき領域に取放光として照射される。

【0062】照射線の走査による親水性領域形成の場合に、とくに好ましいのは、赤外線レーザー光源を使用し、レーザービームで原板上の親水性化すべき各領域を走査する方法が行われる。好ましいレーザー光源の例として、近赤外線、赤外線成分の多い半導体レーザー、ガスレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、YAGレーザーを挙げることができる。レーザー出力が0.1〜300Wのレーザーで照射をすることができる。また、パルスレーザーを用いる場合には、ピーク出力が1000W、好ましくは2000Wのレーザーを照射するのが好ましい。

【0063】III. インクジェットによる素子構成材料パターン形成に上記した方法で極性変化パターンが形成された基板には、素子を構成する材料の像状薄膜をインクジェット方式によって設けられる。膜形成材料を含有するインク流体を基板状のインク流体に親和性を有する領域に吐出して該領域に像状の薄膜を形成させる方法については、すでに図1と図10を用いて説明した。

【0064】インクジェットによる描画は、基板上のインク流体に対して親和性のある領域のすべてに対して行なう必要はなく、目的とする素子(たとえばTFT)の設計に応じて当該インク流体の薄膜を形成すべき個所に選択的にインク流体を配することができる。インク流体の液滴を着弾させない親和性領域はそのままにしておいてもよく、あるいは別の種類のインク流体の薄膜形成用に残しておいてもよい。たとえば、基板上の極性パターン領域の中から選択した特定領域に、特定の材料を含むインク流体で薄膜を形成し、次いで別の選択した別の特定領域に別の特定の材料を含むインク流体で別の薄膜を形成するようにして1回の極性パターン形成(親水性領域形成)で複数種類の像状薄膜を形成させることもできる。またインクジェットノズルを複数備えたインクジェット装置によってこれら複数の特定材料含有インク流体を同時にそれぞれの上記べき親和性領域に吐出操作して複数の薄膜を同時形成させることもできる。

【0065】また、インク流体の液滴は描画領域の境界を超えて広がることはなく、かつ描画領域内では複数の微小領域にまたがって膜形成されるので、液滴が各微小領域内に十分広がる量だけ吐出されているのであれば、液滴の吐出が極性パターンに忠実なパターン状である必要はない。したがって、薄膜形成操作が著しく簡易となり、描画精度の許容度も広くとることができ、本発明

のミクロファブリケーション基板を用いる素子作製方法を有利にしている。

【0066】薄膜形成用インク流体について述べる。薄膜形成材料は、インク流体に分散あるいは溶解し得る、かつインクジェット方式で吐出して基板上の親和性領域に膜形成し得るものであれば、本発明の像状薄膜形成方法に用いられる。形成させるべき像状薄膜がドレイン電極やソース電極などのような導電性薄膜である場合には、導電性高分子、導電性炭素材料、金属粒子や金属前駆体などの分散液や溶液が導電性像状薄膜形成用インク流体として用いられる。

【0067】導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリ(ニーマルピロール)、ポリ(3-メチルピロール)、ポリチオフェン、ポリ(パーフェニレンビニレン)ポリアズレンなどのπ電子共役系を鎖状に有する高分子にAsF<sub>6</sub>、ClO<sub>4</sub>、BF<sub>4</sub>、I<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>などをドーパントとして加えたものが知られている。ポリビニルカルバゾールで代表される電子写真用の電荷輸送物質の有機性分散液の形で使用できる。無機導電性インクとしては、カーボンブラックやグラファイト粒子を表面親水処理して水系分散液としたもの、あるいは表面親水処理しないで疎水性溶媒に分散したものを用いることができる。グラファイトは、異方性の導電性をもち、微粒子化して界面活性剤と分散媒の選択によって分散可能であり、いわゆるカーボンブラックは粒子サイズが1〜10nm、多くは2〜5nm程度の微粒子が葡萄房状に集合して光吸収性を極度に高めた形態をとっており、これも同様に分散可能である。

【0068】金属の導電性薄膜層の形成には、金属微粒子の分散液をインク流体に用いてもよく、別の方法としては、金属前駆体として金属塩水溶液をインク流体として使用し、金属塩薄膜を還元して金属薄膜を形成させる方法がある。前者の例には、銀微粒子、例えば市販のコロイド状銀粉末をポリビニルアルコールやゼラチンなどの分散媒水溶液に分散させた分散液をインク流体とすることができる。後者の例には、2種のインク、例えば第一のインク流体として硝酸銀水溶液、第二のインク流体として、アスコルビン酸の中性又はアルカリ水溶液やフェーリング溶液などの還元剤水溶液と、をそれぞれ別のインクのズルから同時に又は連続して同じ親和性パターン領域に吐出させて基板表面で銀鏡反応によって銀薄膜を形成させることができる。絶縁層の薄膜を形成するには、各種の公知のレジスト組成物の分散液を用いることができる。

【0069】インクジェット装置は、公知のものを適用することができる。図11は、インクジェット方式のパターン形成装置の一態様を示すものであって、本発明はこの態様に限定されるものではない。図11において、インク流体の液滴16を基板11上の流体に対して親和性の領域13に吐出可能に構成されたインクジェット式

液滴吐出ヘッド2と、インクジェット式液滴吐出ヘッド2と基板11上の相対位置を変更可能に構成される駆動手段4と、インクジェット式液滴吐出ヘッド2からのインク流体の液滴16の吐出および駆動手段4による駆動を制御信号Sbによって制御する制御手段3と、を備える。そして制御手段3は、特定インク流体の吐出するべき特定の親水性領域13に特定インク流体の液滴16が吐出されて薄膜が形成されるようにインクジェット式液滴吐出ヘッド2と基板11上の相対位置を制御し、つづいて特定の親水性領域13にインクジェット式液滴吐出ヘッド2から制御信号Sbに従ってインク流体の液滴16を吐出させる。セル領域13は、液滴を受容してセル15となる。

【0070】インクジェット式液滴吐出ヘッド2には、インク流体31が入れられたインク流体貯留槽32がパイプ33を介してインク流体31を供給可能に接続されている。インク流体31としては、TFTの設計に従って形成させるべき薄膜材料及び吐出先の親水性領域に応じた種類が変えられる。また、薄膜形成操作の効率化のために、インク流体貯留槽—インクジェット式液滴吐出ヘッドの組は、複数備えられているのもよい。

【0071】インクジェット方式の液滴吐出ヘッドの液滴噴射方式としては、正電体素子、例えばPZT素子等と上部電極および下部電極で挟んだ構造を有してインク流体の容積に体積変化を生じさせて液滴を吐出させる構成のもの、発熱体の熱による膨張によって液滴を吐出させるようなヘッド構造のもの、あるいは発熱体又は電圧印加によるスパークによって気化を起こさせてそれに伴う圧力によって液滴を吐出させるようなヘッド構成のもの、など公知のインクジェット方式を選択することが出来る。

【0072】駆動機構4は、41と記したモータM1、42と記したモータM2および図示しない機構構造を備えており、インクジェット式液滴吐出ヘッド2とともに、X軸方向（図11の横方向）およびY軸方向（図11の奥行き方向）に搬送可能に構成されている。モータM1は駆動信号Sxに応じてインクジェット式液滴吐出ヘッド2をX軸方向に搬送可能に構成される。モータM2は駆動信号Syに応じてインクジェット式液滴吐出ヘッド2をY軸方向に搬送可能に構成される。

【0073】なお、駆動機構4は基板11に対するインクジェット式液滴吐出ヘッド2の位置を相対的に変化する構成を備えていれば十分である。このため上記構成の他に、基板11がインクジェット式液滴吐出ヘッド2に対して動くものであっても、インクジェット式液滴吐出ヘッド2と、基板11とがともに動くものであってもよい。

【0074】なお、以上の説明は、本発明の説明および例示を目的として特定の好適な実施例を示したに過ぎない。したがって本発明は、上記実施例に限定されること

なく、その本質から逸脱しない範囲で更に多くの変更、変形を含むものである。

【0075】IV. 原板の疎水性強化処理

本発明の上記したミクロファブリケーション用基板上、活性光照射又は熱の印加によって極性変化のパターンを形成する前に、原板表面の疎水性を強化する処理を施しておく、液にじみや液汚れが一層抑制されて薄膜形成の精度がさらに向上して好都合である。疎水性強化処理が行なわれても、活性光の照射又は熱の印加をうけると疎水性有機化合物のほとんどは炭酸ガスと水に変化して表面の疎水性層が削減するので、疎水性強化処理の後に形成される親水性領域の親水性の程度には影響を与えることなく、非照射（非加熱）領域のみが選択的に疎水化される。

【0076】以下に、原板の疎水性強化処理を説明する。疎水性強化手段としては、原板表面へ疎水性物質（疎水化剤とも呼ぶ）の塗り付け処理、スプレー処理、気化・凝縮法、気体接触法、浸漬処理など公知のいずれの方法、方式を用いることができる。しかしながら、簡易である点で、気体接触法が好ましい。気体接触法は、例えば空気恒温槽内に有機化合物気体を導入したり、揮発性の有機化合物を導入して槽内を加温して行うなどを挙げられる。

【0077】＜疎水性強化の方法＞

a. 塗り付け処理は、液体及び固体状の疎水化剤に適用できる疎水剤の付与方法であり、疎水化剤が液体の場合は、直接塗り付けでもよく、また固体の場合や、液体であっても場合により、適当な溶剤に溶解あるいは分散した状態で塗布して塗り付け処理を行う。

【0078】塗り付け処理の方法としては、グラビア塗布、リバース塗布、ホッパー塗布、スリット塗布などの塗布現像方式など公知の方法が適用できる。また、疎水化剤を担持した媒体を介して原板上に塗り付け皮膜を形成させるシート処理が好ましい方式の一つである。この方法には特許2655337号に記載の方法を挙げることができる。疎水化剤を担持する媒体には、フェルト、織物、スリットや組孔を有する金属などを用いることができる。この中でも特開平8-290088号、同8-290087号、同9-138493号公報に記載されているスポンジなどによる処理液塗り付けの方法を好ましく適用できる。

【0079】塗り付け処理の好ましい塗り付け量は、疎水化剤の濃度などによって異なるが、通常10～100 ml/m<sup>2</sup>、好ましくは15～50 ml/m<sup>2</sup>である。

【0080】b. スプレー処理

スプレー処理すなわち噴霧処理は、塗り付け処理に記したと同様に液状あるいは分散液状にした疎水化剤又は疎水化剤溶液を原板表面に噴霧することによって疎水化を行う方法である。また、噴霧量を必要供給流量以上として適用表面を流下する余分の疎水化剤あるいは疎水化

剤溶液を循環させて再利用してもよい。疎水化剤あるいは疎水化剤溶液の噴霧方法、方式、ノズルの数や形状を問わず、また単一の可動ノズルを移動させながら噴霧しても、複数の固定ノズルを用いて噴霧してもよい。また、原板を固定してノズルを移動させながら噴霧しても、ノズルを固定して原板を移動させながら噴霧してもよい。このなかでも特開平1-123001号、同9-160208号、同9-179272号公報に記載されている疎水化剤あるいは疎水化剤溶液を噴射する複数のノズル孔が一定の間隔で原板の搬送方向と交差する方向に沿って直線状に並べられたノズルとこのノズルを搬送経路上の原板に向かって変移させるアクチュエーターとを有する疎水化剤塗付装置によって疎水化剤あるいは疎水化剤溶液を噴霧する方法がとくに好ましい。本発明の方法に適用されるインクジェット方式の疎水性強化には、静電吐出型に限らず公知のインクジェットプリンターを使用することができる。

#### 【0081】c. 気化・凝縮法

気体接触法は、昇華性の固体疎水化剤あるいは揮発性の疎水化剤や蒸発しやすい疎水化剤溶液を加熱して気化し、原板表面に接触させて疎水化剤の皮膜を凝縮形成させる方法である。この方法に好都合な効果をもつ好ましい有機化合物は、沸点が30～200℃にあつて、かつ30～100℃の温度範囲で安定な有機化合物であり、中でも好ましい沸点範囲は50～100℃である。

#### 【0082】d. 気体接触法

疎水化剤が気体の場合、とくに前記したフッ素含有有機化合物の場合には、印刷原板などの気体を含んだ雰囲気の中に置くことによって高度の疎水性強化を行うことができる。

#### 【0083】e. 浸漬法

浸漬槽を設けて印刷原板を浸漬する方法も用いることができる。

【0084】<疎水化剤>本発明において、「疎水性」とは、原板上で水滴接触角が40度以上、好ましくは60度以上であつて、親水性領域の水滴接触角よりも40度以上高いことを意味する。このような疎水化剤の要件に適合する化合物は、有機低分子化合物、有機珪素化合物の中に見いだされる。

#### 【0085】1) 有機低分子化合物

疎水化剤として本発明に用いられる有機低分子化合物は、有機親油性における有機性/無機性の比が0.7以上である有機低分子化合物で、ここで、低分子化合物と呼んでいるのは沸点又は融点を有する化合物という意味で用いており、そのような化合物を通常分子量は200以下、多くは100以下である。

【0086】有機親油性における有機性/無機性比が0.7以上の有機低分子化合物は、具体的には脂肪族及び芳香族炭化水素、脂肪族及び芳香族カルボン酸、脂肪族及び芳香族アルコール、脂肪族及び芳香族エステル、

脂肪族及び芳香族エーテル、有機アミン類、有機珪素化合物、また、印刷用インキに添加できることが知られている各種溶剤や可塑剤類の中に見られる。

【0087】好ましい脂肪族炭化水素は、炭素数8～30の、より好ましくは炭素数8～20の脂肪族炭化水素であり、好ましい芳香族炭化水素は、炭素数6～40の、より好ましくは炭素数6～20の芳香族炭化水素である。好ましい脂肪族アルコールは、炭素数4～30の、より好ましくは炭素数6～18の脂肪族アルコールであり、好ましい芳香族アルコールは、炭素数6～30の、より好ましくは炭素数6～20の脂肪族モノカルボン酸及び炭素数4～12の脂肪族ポリカルボン酸であり、また、好ましい芳香族カルボン酸は、炭素数6～30の、より好ましくは炭素数6～18の芳香族カルボン酸である。好ましい脂肪族エステルは、炭素数2～30の、より好ましくは炭素数2～18の脂肪族エステルであり、好ましい芳香族エステルは、炭素数8～30の、より好ましくは炭素数8～18の芳香族カルボン酸エステルである。好ましい脂肪族エーテルは、炭素数8～36の、より好ましくは炭素数8～18の芳香族エーテルであり、好ましい芳香族エーテルは、炭素数7～30の、より好ましくは炭素数7～18の芳香族エーテルである。そのほか、炭素数7～30の、より好ましくは炭素数7～18の脂肪族あるいは芳香族アミドも用いることができる。

【0088】具体例としては、2,2,4-トリメチルペンタン(イソオクタン)、n-ノナン、n-デカン、n-ヘキサデカン、オクタデカン、エイコサン、メルヘプタン、2,2-ジメチルヘキサン、2-メチルオクタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ナフタレン、アントラセン、スチレンなどの芳香族炭化水素；ドデシルアルコール、オクチルアルコール、n-オクタデシルアルコール、2-オクタノール、ラウリルアルコール1価アルコール；ヘキシルグリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール；ベンジルアルコール、4-ヒドロキシトルエン、フェニルアルコール、1-ナフトール、2-ナフトール、カテコール、フェノールなどの芳香族アルコール；酸、カプロン酸、アクリル酸、クロトン酸、カプリン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪族1価カルボン酸；安息香酸、2-メチル安息香酸、4-メチル安息香酸などの芳香族カルボン酸；酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、アクリル酸メチル、シロキシメチル、琥珀酸ジメチル、クロトン酸メチルなどの脂肪族エステル；安息香酸メチル、2-メチル安息香酸メチルなどの芳香族カルボン酸エステル；イミダゾール、2,2-ジメチルイミダゾール、4-メチルイミダ

ゾール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、シクロヘキシルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、トリエチレンテトラミン、オクチルアミン、フェニルアミンなどの有機アミン；メチルエチルクトン、メチルイソブチルクトン、ベンゾフェノンなどのケトン類、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、メトキシトルエン、ラウリルメチルエーテル、ステアリルメチルエーテルなどのエーテル及びステアリルアミド、ベンゾイルアミド、アセトアミドなどのアミド類が挙げられる。そのほか、沸点が前記の好ましい範囲にあるエチレンジグリコールモノエチルエーテル、シクロヘキサノン、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテートなどの有機溶剤も使用することができる。

【0089】また、印刷用インキの成分であるアマニ油、大豆油、けし油、サフラワーズ油などの油脂類、精酸トリブチル、精酸トリクレシン、フタル酸ジブチル、ラウリン酸ブチル、フタル酸ジブチル、パラフィンワックスなどの可塑性も挙げられる。

【0090】また、長鎖脂肪酸と長鎖一価アルコールのエステル、すなわちワックスも、疎水性で適当に低融点であって、光熱変換性の微粒子の近傍で光照射によって生じた熱によって融解してその領域を疎水性化する好ましい低分子有機化合物である。ワックスは、50〜200℃で溶融するものが好ましく、その例としては、原料などによってカルナバワックス、カスターワックス、マククロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、セラックろう、バームろう、蜜ろう等と呼ばれているいずれをも用いることができる。ワックス類のほか、オレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸などの脂肪酸；ペンタ酸、ステアリン酸カルシウム、パルミチン酸マグネシウムなどの長鎖脂肪酸の金属塩などの微粒子分散物も用いることができる。

【0091】有機低分子化合物の中でもペルフルオロ化合物は、疎水化を効果的に行うので好都合である。好ましいペルフルオロ化合物としては、下記の化合物が挙げられる。ペルフルオロ酢酸、ペルフルオロ酢酸、ペルフルオロオロパレリン酸、ペルフルオロカプリン酸、ペルフルオロヘプタン酸、ペルフルオロカプロン酸、ペルフルオロカプリル酸などのペルフルオロ脂肪酸カルボン酸；ペルフルオロヘキサノール、ペルフルオロオクタノール、ペルフルオロドデカノールなどのペルフルオロ炭化水素；ペルフルオロブタノール、ペルフルオロペンタノール、ペルフルオロヘキサノール、ペルフルオロヘプタノール、ペルフルオロオクタノール、ペルフルオロドデカノールなどのペルフルオロアルコール。

【0092】有機珪素化合物

好ましい有機珪素化合物は、自動親水の親水・親油材料を含有する層の表面を効果的に疎水化する疎水化剤である。この目的に用いられる有機珪素化合物としては、オ

ルガノポリシロキサン、オルガノシラン及びフッ素含有珪素化合物を挙げることができる。

a. オルガノポリシロキサン

リ オルガノポリシロキサンは、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルなどで代表される化合物であり、とくに重合度が12以下のオルガノポリシロキサン類が好ましい。これらの好ましいオルガノポリシロキサンはシロキサン結合単位当たり1〜2個の有機基が結合しており、その有機基は、炭素数が1〜18のアルキル基及びアルコキシ基、炭素数が2〜18のアルケニル基及びアルキニル基、炭素数が6〜18のアリール基、炭素数が7〜18のアラルキル基、炭素数が5〜20の脂環式基である。また、これらの有機置換基には、さらにハロゲン原子、カルボキシル基、ヒドロキシル基が置換してもよい。また、上記のアリール基、アラルキル基、脂環式基によい、上記の炭素数の範囲でメチル基、エチル基又はプロピル基などの低級アルキル基がさらに置換していてもよい。

【0093】本発明に使用できる好ましい有機珪素化合物の具体例は、下記の化合物であるが、本発明はこれらに限定されるものではない。好ましいポリオルガノポリシロキサン類としては、①炭素数1〜5のアルキル基を有するジアルキルシロキサン基、②炭素数1〜5のアルコキシ基を有するジアルコキシシロキサン基、③炭素数1〜5のアルコキシ基とフェニル基を有するアルコキシフェニルシロキサン基及び④エトキシメチルシロキサン基又はメトキシエチルシロキサン基のうち、少なくとも一つを繰り返し単位として含み、重合度が2〜12、より好ましくは2〜10のポリオルガノポリシロキサンである。また、その末端基は、炭素数1〜5のアルキル基、アミノ基、ヒドロキシル基、炭素数1〜5のヒドロアルキル基又は炭素数1〜5のアルコキシ基である。より好ましい末端基は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、メトキシ基及びエトキシ基である。その中でも好ましいシロキサン化合物は、重合度が2〜10のジメチルポリシロキサン、重合度が2〜10のジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサン共重合体、重合度が2〜8のジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン共重合体、重合度が2〜8のジメチルシロキサン-モノメチルシロキサン共重合体でこれらのポリシロキサン化合物の末端はトリメチルシラン基である。そのほか、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 5-ビス(3-アミノプロピル)ヘキサメチルトリシロキサン、1, 3-ジブチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 5-ジブチル-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチル-1, 5-ジクロロトリシロキサン、3-(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチル-

トリシロキサン、デカメチルテトラシロキサンなどが挙げられる。

【0094】特に好ましい汎用化合物として、いわゆるシリコーンオイルがあり、ジメチルシリコーンオイル（市販品では、例えばシリコーンKF96（信越化学工業（株）製）、メチルフェニルシリコーンオイル（市販品では、例えばシリコーンKF50（信越化学工業（株）製）、メチルハイドロジェンシリコーンオイル（市販品では、例えばシリコーンKF99（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0095】b. オルガノシラン

疎水化剤として用いることができるオルガノシラン化合物としては、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、ジメトキシジシロキサンなどのシラン化合物も挙げられる。

【0096】c. フッ素含有有機珪素化合物

フッ素含有有機基を置換基として有するシラン、シラノール及びシロキサン化合物も疎水化剤として用いることができる。好ましいフッ素含有有機珪素化合物には、ポリフルオロアルキル基（3、3、3-トリフルオロプロピル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロプロピル基、トリフルオロイソプロピル基、トリフルオロブチル基、トリフルオロペンチル基、3、3、4、4、5、5、6、6-ヘキサフルオロヘキシル基）、トリフルオロオクタデシル基（トリフルオロアセトキシ基、2、2、2-トリフルオロエトキシ基）、トリフルオロアシル基（トリフルオロアセチル基）、トリフルオロアルキルサルホン基（トリフルオロメタンスルホン基、3、3、3-トリフルオロプロピルスルホン基）を有機置換基として有するシラン、シラノール及びシロキサン化合物が挙げられる。

【0097】具体例としては、メチル-3、3-トリフルオロプロピルジクロロシラン、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホンエーテル、トリフルオロアセトキシトリメチルシラン、3、3、4、4、5、5、6、6-ヘキサフルオロヘキシルトリクロロシラン、ジメトキシメチル-3、3、3-トリフルオロプロピルシラン、3、3、3-トリフルオロプロピルシラントリメトキシシラン、3、3、4、4、5、5、6、6-ヘキサフルオロヘキシルメチルジクロロシラン、3-トリフルオロアセトキシトリメトキシシラン、1、3、5-トリリス（3、3、3-トリフルオロプロピル）-1、3、5-トリメチルシクロトリシロキサン、1、3、5、7-テトラリス（3、3、3-トリフルオロプロピル）-1、3、5、7-テトラメチルシクロトリシロキサン、1、1、3、5、5-ペンタ（3、3、3-トリフルオロプロピル）-1、3、5-トリメチルシクロトリシロキサン、1、1、3、5、7、7-ヘキサ（3、3、3-トリフルオロプロピル）-1、3、5、7-テ

トラメチルテトラシロキサン、メチル-3、3、3-トリフルオロプロピルシランジオール、3、3、4、4、5、5、6、6、6-ヘキサフルオロヘキシルシラントリオール、3、3、4、4、5、5、6、6、6-ヘキサフルオロヘキシルメチルシランジオール、ペンタフルオロエトキシシラントリオール、トリフルオロメチルシラントリオール、3、3、3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラントリオール。

【0098】好ましい化合物は、メチル-3、3、3-トリフルオロプロピルジクロロシラン、3、3、4、4、5、5、6、6、6-ヘキサフルオロヘキシルトリクロロシラン、3、3、3-トリフルオロプロピルシラントリメトキシシラン、3、3、4、4、5、5、6、6、6-ヘキサフルオロヘキシルメチルジクロロシラン、1、3、5-トリリス（3、3、3-トリフルオロプロピル）-1、3、5-トリメチルシクロトリシロキサン、メチル-3、3、3-トリフルオロプロピルシランジオール、3、3、4、4、5、5、6、6-ヘキサフルオロヘキシルシラントリオール、3、3、4、4、5、5、6、6、6-ヘキサフルオロヘキシルメチルシランジオール、ペンタフルオロエトキシシラントリオール、トリフルオロメチルシラントリオール、3、3、3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラントリオール、これらの有機珪素化合物は、市販されており、たとえば信越化学工業（株）から入手できる。又は入手したクロロシランを加水分解してシラノールとし、あるいは、加水分解縮合によってポリオルガノシロキサンを合成できる。

【0099】疎水化剤は、有機低分子化合物のみ、有機珪素化合物のみ、あるいはそれらの混合物でもよく、さらに両者の親和性を高めるなどの第3成分を含んでいてもよい。

【0100】疎水化剤は、溶液や分散液とするためにエチレングリコールモノエーテル、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、1、4-ジシロキサン、ジメチルホルムアミド、アクリロニトリルなどの有機溶剤に混合又は分散して使用することもできる。

【0101】

【実施例】以下の実施例によって、さらに本発明の態様を述べるが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

厚さ1mmの10cm四方の石英ガラス表面をアセトン中に1分間浸漬した後、ドライヤーにて乾燥し、さらに水素水溶液にて表面処理した後、十分に水洗した。このガラス基板を真空蒸着装置内に入れて、全圧 $2 \times 10^{-3}$ Paになるように分圧80%の酸素ガスの条件下でチタン金膜を電熱加熱して、ガラス原板上に蒸着し酸化チタン薄膜を形成した。この薄膜の結晶成分はX線解析法によって無定形/アナターゼ/ルチル結晶構造

の比が1.5/6.5/2であり、TiO<sub>2</sub>薄膜の厚さは200nmであった。室温で3日間暗所で放置した後、この原板の上にヘリウムカドミウムレーザーを用いて走査露光によって図3aに示した円形の微小照射領域が規則的に配列したパターンを形成させた。照射に用いたヘリウムカドミウムレーザーは、発振波長を325nmに有しており、レーザーの照射面におけるビーム半径、及び発振間隔と走査速度を制御して、照射スポットが10μmφであり、一列の並んだ照射スポットの中心間隔が20μmで、各列の間隔が20μmのパターン形成されるようにして照射を行なった。

【0102】レーザー光の照射条件は下記の通りである。

レーザー出力 : 200 mW  
 ビーム半径 : 5.0 μm  
 走査速度 : 1.7 m/sec  
 出力 : 700 mJ/cm<sup>2</sup>  
 発光間隔 : 12 μsec

【0103】露光後、基板をキシレンシールノールFの5質量%水溶液中に5秒間浸漬した後引き上げ、表面を拭い、表面顕微鏡で観察したところ露光部分に上記色素水溶液がきれいに付着していることが着色によって認められた。同じ試料を同様に露光後、市販のBayer社製ポリエチレンオキシチオフェンの水性導電ポリマーからなるインクを使って、インクジェット法によって、30μmのインク流体の液滴を30μm間隔に印字した。インクジェットで印字した導電性の長さ10mmの10本の線をそれぞれ顕微鏡を使いながら注意深く、テスターを用いてチェックしたところ、すべて10Ω以下の導電性状態となっていた。また、導電線の広がりも顕微鏡による観察で認められず、さらに導電線の隣同士は導通状態にないことも確認した。

【0104】実施例2

実施例1におけるレーザー光照射条件を変更して照射スポットが10μmφであり、一列の並んだ照射スポットの中心間隔が10μmで、各列の間隔が10μmのパターン形成されるようにして照射を行なった以外は、実施例1と同じ原板と同じ方法でマイクロパターン化を用基板を作製した。個々に形成された親水性微小領域の配列パターンは、円形微小領域が互いに点接触した図7の配列に相当する。

【0105】レーザー光の照射条件は下記の通りである。

レーザー出力 : 200 mW  
 ビーム半径 : 5.0 μm  
 走査速度 : 1.7 m/sec  
 出力 : 700 mJ/cm<sup>2</sup>  
 発光間隔 : 6 μsec

市販のBayer社製ポリエチレンオキシチオフェンの水性導電ポリマーからなるインクを使って、インクジ

ェット法によって、30μmのインク流体の液滴を30μm間隔に印字した。インクジェットで印字した導電性の長さ10mmの10本の線をそれぞれ顕微鏡を使いながら注意深く、テスターを用いてチェックしたところ、すべて10Ω以下の導電性状態となっていた。また、導電線の広がりも顕微鏡による観察で認められず、さらに導電線の隣同士は導通状態にないことも確認した。また、実施例1で得られた導電線よりも形状がよりきれいに整った導電線が得られた。

【0106】【実施例3】厚さ200μmのポリイミド（無水ピロメリット酸・m-フェニレンジアミン共重合体）フィルム（商品名：カプトン、東レ・デュボン社製）を真空蒸着装置内にセットし、二酸化チタンを熱応答性金属酸化物とした原板を作製した。すなわち、上記ポリイミド支持体をスパッタリング装置内にセットし、全圧0.15Paで酸素分圧70%の条件下でチタン金属膜を加熱して二酸化チタン薄膜を蒸着形成した。この薄膜の結晶成分は、X線解析法によれば、無定型、アナターゼ、ルチルの各結晶の構成比が15/6.5/2であった。また、二酸化チタンの厚さは90nmであった。これを0.1質量%のn-オクタデシルトリクロシランのトルエン溶液中に1分間浸漬した。この原板を2枚用意し、波長830nmの赤外光を発する1Rレーザー（ビーム径80μm）にて発光間隔を6μsec、走査速度を1.7m/secで走査露光を行なった。この条件は8μmφの円形スポットの親水性領域が点接触でつながったパターン形成がなされる条件である。各走査光線に対して直角方向の間隔は30μmとなるように条件を選定した。露光後、その基板の1枚をキシレンシールノールFの5質量%水溶液中に5秒間浸漬した後引き上げ、表面を拭い、表面顕微鏡で観察したところ露光部分に上記色素水溶液がきれいに付着していることが着色によって認められた。同様に露光したもう1枚の試料を、レーザー露光した部分に30μmで飛移するBayer製ポリエチレンオキシチオフェンの水性導電ポリマーからなるインクをインクジェット法で30μmおきに印字した。インクジェットで印字した導電部分の長さ2mmの10本の線をそれぞれ顕微鏡を使いながら注意深くテスターで電気抵抗をチェックしたところ、すべて10Ω以下の導電性状態となっていた。また、導電線の隣同士がインク液の広がり防止する隔壁効果によって導通していないことも確認した。

【0107】【実施例4】実施例3における線状に接続した連続円の間隔を8μmとして各円形領域が二次元的に接続し合う図7の形にしたことと、レーザー光の走査方向と直角方向の間隔を60μmとしたこと以外は、実施例3と同じ基板と操作によって導電線の薄膜を形成させた。線幅がほぼ30μmの導電線と線幅がほぼ30μmの非配線部分とが平行に並んだ配線ができあがった。

【0108】【実施例5】実施例1とまったく同様にし

で線状処理した石英ガラスを、チタンイソプロポキシド 1.25 ml を 0.1 M 硝酸水溶液 750 ml 中に滴下して加水分解した後、80°C で 2 時間攪拌後、5 質量%のポリビニルアルコールの水溶液 50 ml を加えてさらに 5 時間攪拌を続けて、室温に戻した液中に 1 分間浸漬した。引き上げ後、冷風乾燥し、さらに 250°C のオーブン中で処理した。これを原板として実施例 3 とまったく同様に n-オクタデシルトリクロロシランの処理、レーザー露光、インクジェット処理を行った。露光部のインクジェット処理された部分の導電性、及びインク付着にない部分が導通していないことも実施例 3 とまったく同じ結果が得られた。

【0109】〔実施例 6〕石英ガラス板を真空蒸着装置中にセットして全圧 0.01 Pa の真空下で亜鉛を 100 nm (1000 Å) の厚みに蒸着した。これを真空で 600°C で 2 時間酸化処理してガラス板の片面に酸化亜鉛の薄膜を形成させた。この酸化亜鉛薄膜付き原板を用いて、20 μm おきに幅 20 μm の直線状の並行パターンを有する透過露光用マスクフィルム、さらに平坦な透明ガラスを重ね、その上 30 cm の位置から 200 ワット高圧水銀灯で 30 秒間露光して基板を製作した。露光後、市販の Bayer 社製ポリエチレンオキシチオフェンの水性導電ポリマーからなるインクを使って、インクジェット法によって、30 μm のインク流体の液滴を 30 μm 間隔に印刷した。インクジェットで印刷した導電性の長さ 10 mm の 10 本の線をそれぞれ顕微鏡を使いながら注意深く、テスターを用いてチェックしたところ、すべて 10 Ω 以下の導電性状態となっていた。また、導電線の広がりも顕微鏡による観察で認められず、さらに導電線の隣同士は導通状態にないことも確認した。

【0110】〔実施例 7〕実施例 1 に記載の方法において、インクジェット装置として 3 連の噴射ノズルを備えたものとし、インク流体として 2 規定硝酸銀水溶液と、酒石酸カリウムナトリウム 3.46 g/L と水酸化ナトリウム 1.00 g/L からなるフェーリング溶液-A と、硫酸銅五水塩 6.9.2 g/L からなるフェーリング溶液-B との 3 種類とし、3 液が基板上の同一領域に続けて噴射されるようにして基板上に還元作用で生じた銀薄膜が形成されるようにした。その他は、実施例 1 と同じ操作によって線状の露光部分に沿って 30 μm の間隔で長さ 10 mm の 10 本の銀線を形成させた。その銀線をそれぞれ顕微鏡を使いながら注意深く、テスターを用いてチェックしたところ、すべて 10 Ω 以下の導電性状態となっていた。また、導電線の隣同士はインク液の広がりに対する隔壁効果によって導通状態にないことも確認した。

【0111】以上のことから、光熱媒性又は熱拡散性の表面を有する原板、たとえば TiO<sub>2</sub> 層を担持した原板表面に露光(又は熱)によって親水性に変化させたパターン状に配列した複数の親水性微小領域を形成させて、こ

れを基板として、基板上に、インクジェット法により水性インクを吐出させて描画を行なった液滴の広がりや抑制されて描画された像パターンに忠実な高精細画像が形成されることを示された。実施例で確認した高精細でしつかりとした導電性パターンをソース電極、ドレイン電極に分割し、その上から図 3 に示したような構造として高分子液晶、次いでポリビニルピロリドン (PVP) をスピンコートで塗布し、その上から実施例で使した水性導電インクをインクジェット方式でゲート電極をつければ薄膜液晶パネルが作製できる。

#### 【0112】

【発明の効果】所定の流動域に対して親和性のない非親和性領域中に該パターンに対応して所定の流動域に対して親和性のある規則的に配列した複数の微小親和性領域を設け、該規則的に配列した複数の微小親和性領域にまたがる一定の面積に、前記流動域を連続して受容可能とした本発明のマイクロファブリケーション用基板を用いられ、インクジェットによって薄膜形成材料を描画することによって、フォトリソグラフィを用いることなく簡易な操作で半導体素子などの微細素子の構造薄膜を形成することができる。さらにこれに液晶層や絶縁層などをコートして、TFT などの半導体素子を簡易に提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のマイクロファブリケーション用原板に活性能の照射と親水性インク流体の吐出を行なった状態を示す説明図である。

【図 2】a は、本発明の基板の複数の規則的に配列した微小領域のパターンの別の一例を示す図であり、b は描画領域がインク流体を受容した状態を示す図である。

【図 3】a は、本発明の基板の複数の規則的に配列した微小領域のパターンの別の一例を示す図であり、b は描画領域がインク流体を受容した状態を示す図である。

【図 4】a は、本発明の基板の複数の規則的に配列した微小領域のパターンの別の一例を示す図であり、b は描画領域がインク流体を受容した状態を示す図である。

【図 5】a は、本発明の基板の複数の規則的に配列した微小領域のパターンの別の一例を示す図であり、b は描画領域がインク流体を受容した状態を示す図である。

【図 6】a は、本発明の基板の複数の規則的に配列した微小領域のパターンの別の一例を示す図であり、b 及び c は描画領域がインク流体を受容した状態を示す図である。

【図 7】a は、本発明の基板の複数の規則的に配列した微小領域のパターンの別の一例を示す図であり、b 及び c は描画領域がインク流体を受容した状態を示す図である。

【図 8】a は、本発明の基板の複数の規則的に配列した微小領域のパターンの別の一例を示す図であり、b 及び c は描画領域がインク流体を受容した状態を示す図であ

る。

【図9】フォトリソグラフィ手段を利用した公知のTFTの形成方法の説明図である。

【図10】フォトリソグラフィによらない本発明の薄膜(TFT)形成方法の説明図である。

【図11】インクジェット方式の流体吐出 薄膜形成装置の一態様を示す概略図である。

【符号の説明】

- 11 基板
- 12 原板
- 13 照射領域
- 14 非照射領域
- 15 液膜
- 15' 形成過程の液膜
- 16 液滴
- 16' 崩壊過程の液滴
- 2 インクジェット式液滴吐出ヘッド

- 21 TFT
- 22 ドレイン電極
- 23 ソース電極
- 24 半導体層
- 25 絶縁層
- 26 ゲート電極
- 27 隔壁
- 3 制御手段
- 31 インク流体
- 32 インク流体貯留槽
- 33 バイア
- 4 駆動手段
- 41 M1 モータ
- 42 M2 モータ
- Sh 制御信号
- Sx 駆動信号
- Sy 駆動信号

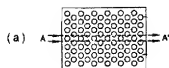
【図1】



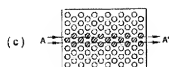
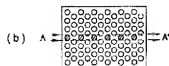
【図2】



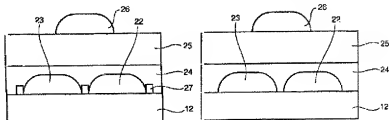
【図3】



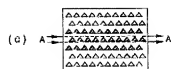
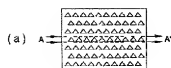
【図9】



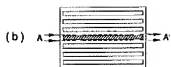
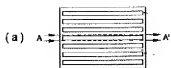
【図10】



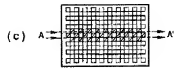
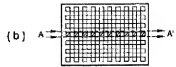
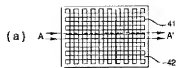
【図4】



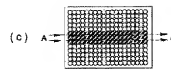
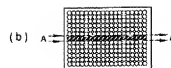
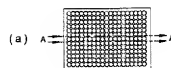
【図5】



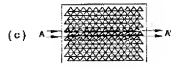
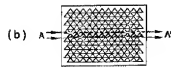
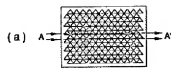
【図6】



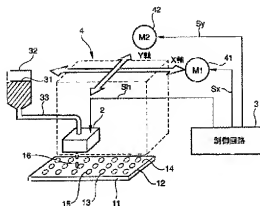
【図7】



【図8】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
G 0 2 F 1/1343		G 0 2 F 1/1343	3 K 0 0 7
G 0 3 F 7/20	5 0 1	G 0 3 F 7/20	5 0 1 4 G 0 6 9
H 0 1 L 21/288		H 0 1 L 21/288	Z 4 M 1 0 4
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	5 C 0 9 4
33/14		33/14	A

Fターム(参考) 2H048 BA11 BA64 BB42  
 2H086 BA01 BA11 BA19 BA59  
 2H090 JC07 JC19  
 2H092 HA02 HA06 KA19 MA02 MA12  
 2H097 CA11 LA12  
 3K007 AB18 CA00 DB03 FA01  
 4G069 AA03 AA08 BA01A BA02A  
 BA04A BA04B BA14A BA14B  
 BA48A BB04A BB04B BB06A  
 BC01A BC08A BC21A BC22A  
 BC23A BC25A BC35A BC35B  
 BC38A BC49A BC50A BC53A  
 BC66A EA11 ED02 FA03  
 FB01 FB02 FB03 FB23 FB58  
 4M104 AA09 BB08 DD51 DD61  
 5C094 AA13 DA15 EB01